

24 MRT 2004

22 JUN 2005

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D. 02 APR 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 61 545.4

**Anmeldetag:** 23. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Covion Organic Semiconductors GmbH,  
Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Organisches Elektrolumineszenzelement

**IPC:** H 01 L, C 07 D, C 09 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. Oktober 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

## Beschreibung

## 5 Organisches Elektrolumineszenzelement

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein neuartiges Designprinzip für Organische Elektrolumineszenzelemente und dessen Verwendung in darauf basierenden Displays.

10

In einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet.

15

So finden schon seit etlichen Jahren lichtensitive organische Materialien (z.B. Phthalocyanine) sowie Ladungstransportmaterialien auf organischer Basis (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten.

20

Die Verwendung spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen. Deren Einzelbauteile, die Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs), besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum als:

25

1. weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z.B. im Taschenrechner, Mobiltelefone und andere tragbare Anwendungen),
2. großflächige Anzeigen (wie z.B. Verkehrsschilder, Plakate und andere Anwendungen),
3. Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen,
- 30 4. monochrome oder vollfarbige Passiv-Matrix-Displays für tragbare Anwendungen (wie z.B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder und andere Anwendungen),

5. vollfarbige großflächigen hochauflösenden Aktiv-Matrix-Displays für verschiedenste Anwendungen (wie z.B. Mobiltelefone, PDAs, Laptops, Fernseher und andere Anwendungen).

Bei diesen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten, dennoch besteht immer noch großer Bedarf an technischen Verbesserungen.

Für einfachere OLEDs enthaltende Vorrichtungen ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die im Markt erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

1. So ist v. a. die OPERATIVE LEBENSDAUER von OLEDs, v. a. für eine BLAUE EMISSION, immer noch sehr gering, so daß bis dato nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden können. Von Sanyo wurden Lebensdauern für Anwendungs-relevante Helligkeiten blauer OLEDs im Bereich von ca. 3000 h berichtet. Ähnliche Werte gibt es auch zu Materialien der Fa. Kodak.
2. Diese relative kurze Lebensdauer ergibt noch ein Folgeproblem: Gerade für VOLLFARB-Anwendungen ("full-color-displays"), d. h. Displays, welche keine Segmentierungen aufweisen, sondern über die ganze Fläche alle Farben darstellen können, ist es besonders schlecht, wenn hier die Farben unterschiedlich schnell altern, wie dies derzeit der Fall ist. Typische Lebensdauern für Grüne bzw. Rote OLEDs betragen etwa 30000 bzw. 20000 h. Dies führt dazu, daß schon vor Ende der o. g. Lebensdauer (die in der Regel durch einen Abfall auf 50% der Anfangshelligkeit definiert ist), es zu einer deutlichen Verschiebung des Weiß-Punkts kommt, d. h. die Farbechtheit der Darstellung im Display sehr schlecht wird. Um dies zu umgehen, definieren einige Displayanwender die Lebensdauer als 70% oder 90%-Lebensdauer (d. h. Abfall der Anfangshelligkeit auf 70% bzw. auf 90% des Anfangswertes). Dies führt aber dazu, daß die Lebensdauer noch kürzer wird, d. h. für BLAUE OLEDs in den Bereich von einigen 100 h rückt.
3. Um die Abnahme der Helligkeit, insbesondere im Blauen, auszugleichen, kann der benötigte Betriebsstrom angehoben werden. Eine derartige Ansteuerung ist jedoch wesentlich aufwendiger und teurer.

4. Die Effizienzen von OLEDs, gerade im BLAUEN, sind zwar schon recht gut, aber auch hier sind natürlich – gerade für tragbare Anwendungen ("portable applications") – immer noch Verbesserungen erwünscht.
5. Die Farbkoordinaten von OLEDs, speziell im BLAUEN, sind zwar schon recht gut, aber auch hier sind natürlich immer noch Verbesserungen erwünscht. Besonders die Kombination von guten Farbkoordinaten mit hoher Effizienz muß noch verbessert werden.
6. Die Alterungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Spannung einher. Dieser Effekt macht eine spannungsgetriebene Organische-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen z.B. Display oder Anzeige-Element, schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgetriebene Ansteuerung ist aber auch in diesem Fall aufwendiger und teurer.
7. Die benötigte Betriebsspannung ist in den letzten Jahren verringert worden, muß aber noch weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen von großer Bedeutung.
8. Der benötigte Betriebsstrom ist ebenfalls in den letzten Jahren verringert worden, muß aber noch weiter verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für tragbare Anwendungen besonders wichtig.

Die oben unter 1. bis 8. genannten Gründe, machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs sehr wünschenswert.

Der allgemeine Aufbau von Organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben.

Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung aus mehreren Schichten, die vorzugsweise mittels Vakuummethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen:

1. Eine Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststofffolien).
2. Eine Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Eine Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupfer-phthalocyanin (CuPc), leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).

4. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL):  
üblicherweise auf der Basis von Triarylamin-Derivaten z.B. 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(naphthalin-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB) als zweite Lochtransportschicht.
5. Eine Emissions-Schicht (Emission Layer = EML): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 4 oder 6 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus mit Fluoreszenzfarbstoffen, z.B. N,N'-Diphenyl-quinacridone (QA) oder Phosphoreszenzfarbstoffen, z.B. Tris-(phenyl-pyridyl)-iridium (IrPPy) dotierten Wirtsmolekülen z.B Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ<sub>3</sub>).
6. Eine Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): größtenteils auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxy-chinoxalinat (AlQ<sub>3</sub>).
7. Eine Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): diese Schicht kann teilweise mit Schicht 6 zusammenfallen bzw. es wird ein kleiner Teil der Kathode speziell behandelt bzw. speziell abgeschieden.
8. Eine weitere Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): ein dünne Schicht bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z.B. LiF, Li<sub>2</sub>O, BaF<sub>2</sub>, MgO, NaF.
9. Eine Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsfunktion verwendet, so z. B. Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg/Ag.

Diese ganze Vorrichtung wird entsprechend (je nach Anwendung) strukturiert, kontaktiert und schließlich auch hermetisch versiegelt, da sich i. d. R. die Lebensdauer derartiger Vorrichtungen bei Anwesenheit von Wasser und/oder Luft drastisch verkürzt. Das gleiche gilt auch für invertierte Strukturen, bei denen das Licht aus der Kathode ausgekoppelt wird. Bei invertierten OLEDs besteht die Anode z.B aus Al/Ni/NiOx oder Al/Pt/PtOx oder andere Metall/Metalloxid-Verbindungen die ein HOMO größer 5 eV besitzen. Die Kathode besteht dabei aus den gleichen Materialien, die in Punkt 8 und 9 beschrieben sind, mit dem Unterschied, daß das Metall wie z.B. Ca, Ba, Mg, Al, In usw. sehr dünn und damit transparent ist. Die Schichtdicke liegt unter 50 nm, besser unter 30 nm, noch besser unter 10 nm. Auf diese transparente Kathode wird noch ein weiteres transparentes Material aufgebracht, z.B. ITO (Indium-Zinn-Oxid), IZO (Indium-Zink-Oxid) usw..

Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, bei denen die Emissionsschicht (EML) aus mehr als einer Substanz besteht, sind schon seit längerem bekannt:

- EP-A-281381 (Eastman Kodak) beschreibt OLEDs, bei denen die EML aus einem HOST(Wirts)-Material, welches Löcher und Elektronen transportieren kann, und einem Dotierstoff, welcher Licht aussenden kann, besteht. Kennzeichen dieser Offenbarungs-Schrift ist zum einen, daß der Dotierstoff in relativ geringen Mengen (i. d. R. im Bereich von ca. 1%) verwendet wird, zum anderen das HOST-Material sowohl Löcher, als auch Elektronen (gut) transportieren kann.
- EP-A-610514 (Idemitsu Kosan) beschreibt OLEDs, welche geringe Mengen (< 19%, bevorzugt < 9%) an lochtransportierenden Verbindungen in der EML aufweisen. Allerdings werden hier nur sehr spezielle Substanzklassen für diese Verbindungen zugelassen. Die Lagerstabilität derartiger Vorrichtungen ist relativ gering.
- EP-A-1162674 (Eastman Kodak) beschreibt OLEDs, bei denen die EML aus einem Emitter, dotiert mit gleichzeitig einer lochertransportierenden und einer elektronentransportierenden Substanz, besteht. Problematisch ist hier in technischer Hinsicht, daß hier drei Verbindungen in eine Schicht in einem sehr präzise abgestimmten Mischungsverhältnis aufgebracht werden müssen. Dies ist gerade beim vorherrschenden Prozeß (Vakuumaufdampfung) technisch mit ausreichender Reproduzierbarkeit sehr schwierig zu realisieren.
- EP-A-1167488 (Idemitsu Kosan) beschreibt OLEDs, welche als EML eine spezielle Kombination von Anthrazenderivaten und Aminodistyrylarylverbindungen aufweisen. Problematisch ist hier in technischer Hinsicht, daß die Verbindungen eine sehr hohes Molekulargewicht haben, was beim vorherrschenden Prozeß und bei den dafür benötigten Sublimationstemperaturen zur teilweisen Zersetzung der Moleküle und damit zur Verschlechterung von Anwendungsparametern führt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß OLEDs, die dem erfindungsgemäßen – im folgenden aufgeführten - Designprinzip entsprechen, deutliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb eine Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung mindestens einem Lochleitematerial und mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial enthält, und mindestens eines der beiden Materialien ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitematerial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt von 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt von 5 : 95 bis 25 : 75, beträgt.

Zur Emission befähigt im Sinne der Erfindung bedeutet, das die Substanz als reiner Film in einer OLED eine Emission im Bereich von 380 bis 750 nm zeigt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung mindestens einem Lochleitematerial und mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitematerials im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt, und die Verbindung mindestens eine substituierte oder unsubstituierte Diarylamino-gruppe, bevorzugt mindestens eine Triarylaminoeinheit oder eine Carbazolgruppierung aufweist und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitematerial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt von 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt von 5 : 95 bis 25 : 75, beträgt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung mindestens einem Lochleitematerial und mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitematerials im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt, und die Verbindung ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten und mindestens eine Gruppierung ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Carbazol- oder Thiopheneinheiten enthält und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial ausgewählt wird aus der Gruppe der Metallkomplexe, Stilbenamine, Stilbenarylene, kondensierte aromatische oder heteroaromatische

Systeme aber auch phosphoreszierende Schwermetallkomplexe, Rhodamine, Coumarine, substituierte oder unsubstituierte Aluminium-, Zink-, Gallium-hydroxy-chinolate, Bis(p-diarylaminostyryl)-arylene, DPVBi (4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl) und analoge Verbindungen, Anthracene, Naphthacene, Pentacene, Pyrene, Perylene, Rubren, QA, Benzothiadiazol-Verbindungen, DCM (4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran), DCJTb ([2-(1,1-Dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-yliden]-propandinitril), Iridium-, Europium-, oder Platinkomplexe, und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt von 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt von 5 : 95 bis 25 : 75, beträgt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung mindestens einem Lochleitermaterial und mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitermaterials im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt, und die Verbindung ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten und mindestens eine Gruppierung ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Carbazol- oder Thiopheneinheiten enthält und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial mindestens eine Spiro-9,9'-bifluoreneinheit enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt von 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt von 5 : 95 bis 25 : 75, beträgt.

Die oben beschriebenen Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

1. Die OPERATIVE LEBENSDAUER vergrößert sich um ein mehrfaches.
2. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen wird im Vergleich zu Systemen, die nicht dem erfindungsgemäßen Design folgen, höher.
3. Die Farbkoordinaten sind besser, d. h. es werden – gerade im blauen Bereich – gesättigtere Farben erreicht.

Details zu den hier gemachten Angaben finden sich in den unten beschriebenen Beispielen.



Bevorzugte Ausführungen der erfindungsgemäßen OLED sind solche, bei denen gilt, die Glasstemperatur  $T_g$  der jeweiligen Lochleiterverbindung ist größer als  $90^\circ\text{C}$ , bevorzugt größer  $100^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt größer  $120^\circ\text{C}$ .

Eine ebenfalls bevorzugte Ausführung ist dann gegeben, wenn die Glasstemperatur  $T_g$  der jeweiligen Emissionsverbindung größer als  $100^\circ\text{C}$ , bevorzugt größer  $120^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt größer  $130^\circ\text{C}$  ist.

Besonders bevorzugt ist es, wenn sowohl die beschriebene hohe Glasstemperatur von den Lochleitern, als auch diejenige von den Emissionsmaterialien gleichzeitig vorliegt.

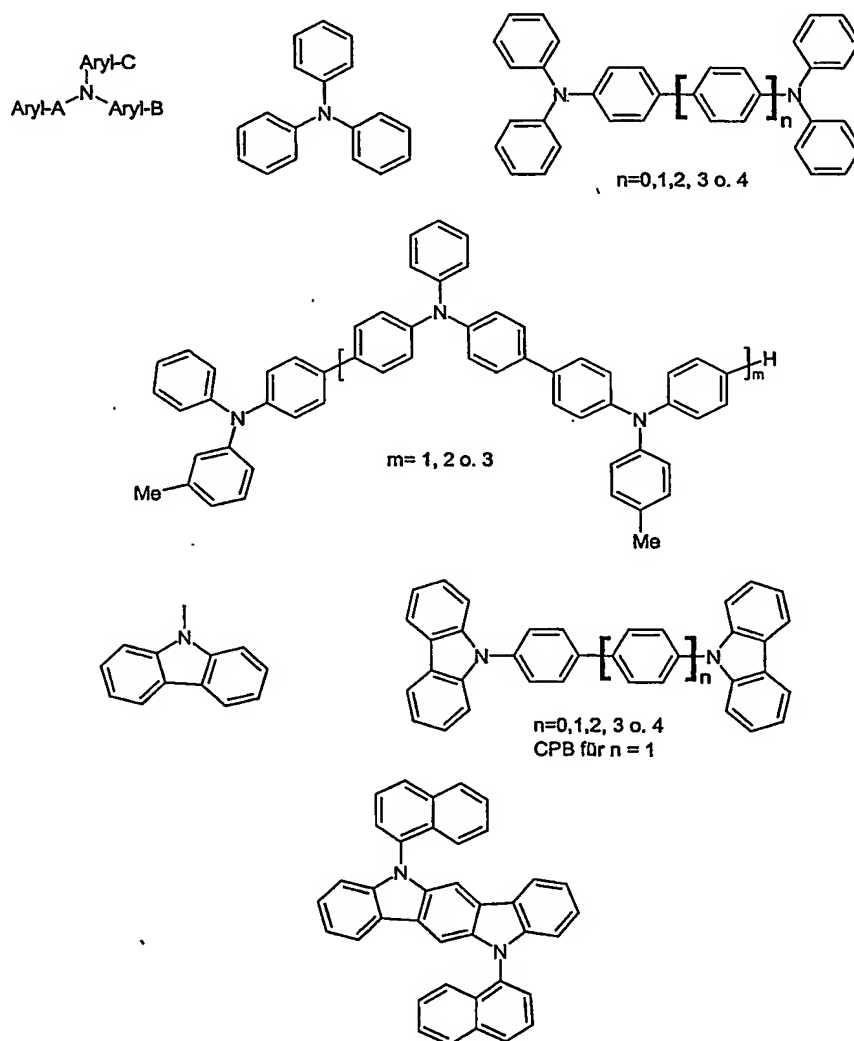
Die hier beschriebenen bevorzugten Ausführungen der Vorrichtungen weisen durch die hohen Glasstemperaturen eine weiter erhöhte operative, wie auch Lager-Lebensdauer auf.

Bei den erfindungsgemäßen OLEDs wird die Schichtdicke der EML i. d. R. im Bereich von 5 bis 150 nm, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 60 nm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 nm gewählt.

1. Die Farbkoordinaten sind besser, wobei man für jede gewünschte Farbe, entsprechend den Resonanzbedingungen  $d=\lambda/2n$ , die optimale Schichtdicke erhält. Für Blau emittierende OLEDs erhält man besonders gute Farbkoordinaten, wenn dünne Emissionsschichten von 20-40 nm gewählt werden. Für grüne und rote OLEDs muß die Schichtdicke entsprechend angepaßt, d.h. erhöht werden.
2. Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist besser. Die optimale Schichtdicke sorgt für eine ausgeglichene Ladungsbalance in der Emissionsschicht (Emissionsfilm) und verbessert somit die Effizienz. Speziell die Leistungseffizienz ist bei dünnen Emissionsschichten von 20-40 nm am größten.
3. Die OPERATIVE LEBENSDAUER verbessert sich um ein mehrfaches bei optimaler Wahl der Schichtdicke, weil hier bei optimalen Farbkoordinaten und Effizienz ein geringerer Strom nötig ist.

Bevorzugte Lochleiterverbindungen sind substituierte oder unsubstituierte Triarylaminderivaten, wie beispielsweise Triphenylaminderivate, aber auch entsprechende dimere oder oligomere Verbindungen, d. h. Verbindungen, welche 2 oder mehrere Triarylamin-untereinheiten enthalten, als Untergruppe auch entsprechende Carbazolderivate, Biscarbazolderivate, oder auch Oligocarbazolderivate, ebenfalls *cis*- oder *trans*-Indolocarbazolderivate, desweiteren auch Thiophen-, Bisthiophen- und Oligothiophenderivate, ebenso Pyrrol-, Bispyrrol- und Oligopyrrol-derivate; in ausgewählten Fällen ist es auch möglich, daß die Triarylaminogruppierung durch eine Hydrazon-Einheit ersetzt wird.

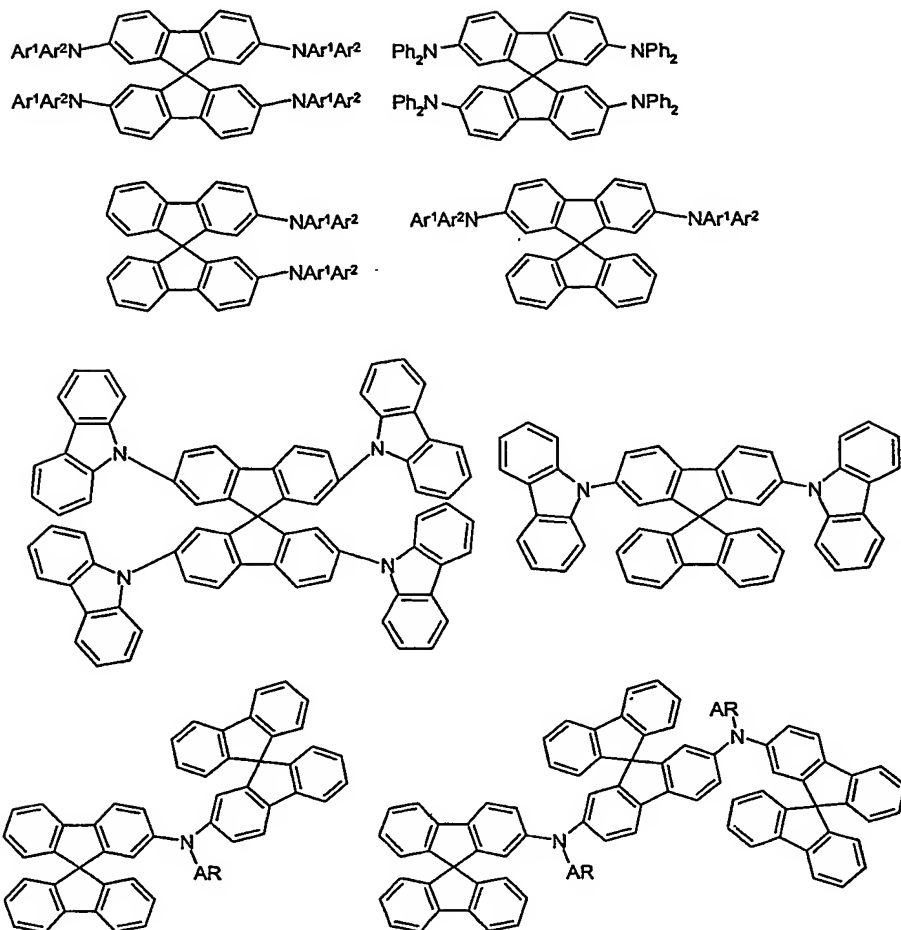
Besonders bevorzugte Lochleiterverbindungen sind substituierte bzw. unsubstituierte Verbindungen gemäß den im folgenden abgebildeten Formeln:



Aryl-A bis Aryl-C sollen hier für aromatische oder heteroaromatische Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen stehen.

5 Bevorzugte Lochleiterverbindungen sind Spiro-9,9'-bifluorenderivate, welche 1 bis 6 Substituenten ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Carbazol-, Thiophen-, Bithiophen- oder Oligothiophen-gruppierung tragen, aber auch Verbindungen, welche als Substituenten bzw. anstelle einfacher Arylgruppen ein oder mehrere substituiert oder unsubstituierte Spiro-9,9'-bifluorenderivate enthalten. Bevorzugt sind Lochleitermaterialien, die als Polymere vorliegen und 10 Spiro-9,9'-bifluorenderivate als Wiederholeinheit enthalten oder Spiro-9,9'-bifluorenderivate deren  $M_w$  maximal 10000g/mol beträgt, besonders bevorzugt sind Lochleitermaterialien enthaltend Spiro-9,9'-bifluorenderivate und deren  $M_w$  maximal 10000g/mol beträgt.

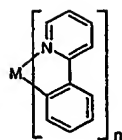
15 Besonders bevorzugte Lochleiterverbindungen sind substituierte bzw. unsubstituierte Verbindungen gemäß den im folgenden abgebildeten Formeln:



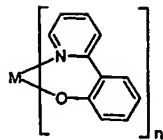
$\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$  und  $\text{AR}$  sollen hier für aromatische oder heteroaromatische Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen stehen.

Wie oben bereits aufgeführt, sind bevorzugte Emissionsmaterialien Metall-hydroxy-chinolinkomplexe, Stilbenamine, Stilbenarylene, kondensierte aromatische oder heteroaromatische Systeme aber auch phosphoreszierende Schwermetallkomplexe, Rhodamine, Coumarine, beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Aluminium-, Zink-, Gallium-hydroxy-chinolinate, Bis(p-diarylaminostryl)-arylene, DPVBi und analoge Verbindungen, Anthracene, Naphthacene, Pentacene, Pyrene, Perylene, Rubren, QA, Benzothiadiazol-Verbindungen, DCM, DCJTb, Iridium-, Europium-, oder Platinkomplexe.

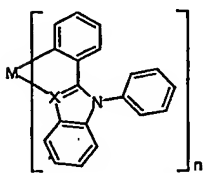
Besonders bevorzugte Emissionsmaterialien sind substituierte bzw. unsubstituierte Verbindungen gemäß den im folgenden abgebildeten Formeln:



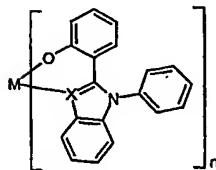
2-(2-phenyl)pyridinato



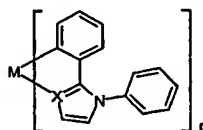
2-(2-hydroxyphenyl)pyridinato



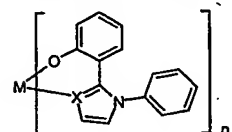
2-(2-phenyl)-1-phenylbenzimid/benzox/benzthi/azolato



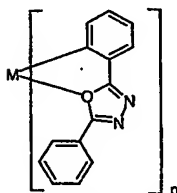
2-(2-hydroxyphenyl)-1-phenylbenzimid/benzox/benzthi/azolato



2-(2-phenyl)-1-phenylimid/ox/thi/azolato



2-(2-hydroxyphenyl)-1-phenylimid/ox/thi/azolato



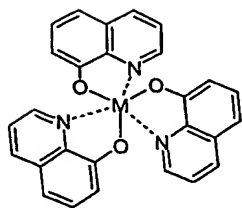
2-(2-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazolato

bei den

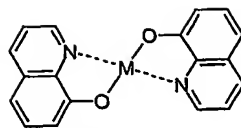
n gleich oder verschieden ist und 1, 2 oder 3 bedeutet,

X gleich oder verschieden ist und für die Elemente N, O und S steht,

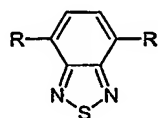
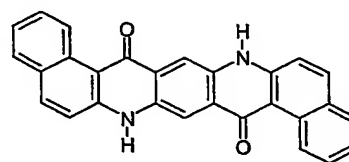
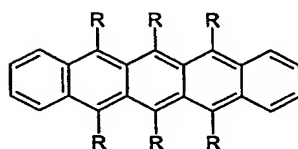
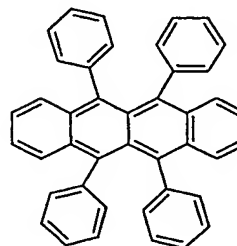
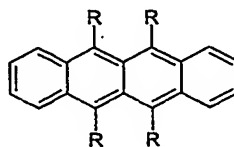
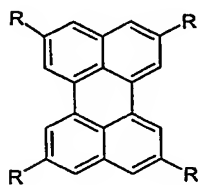
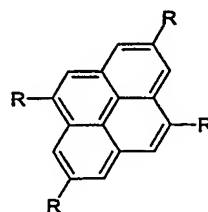
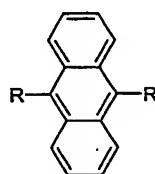
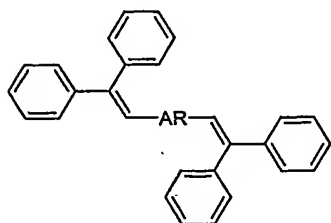
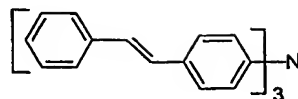
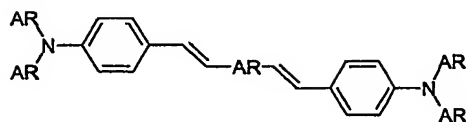
5 M gleich oder verschieden ist und für die Elemente Li, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Au, Zn, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu steht

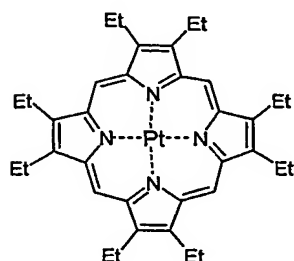
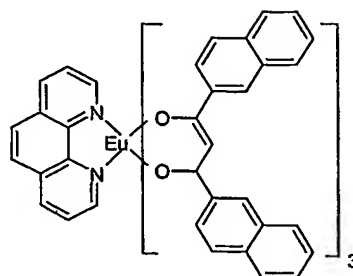
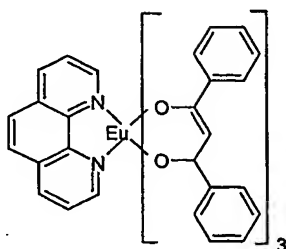
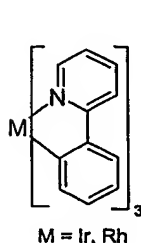
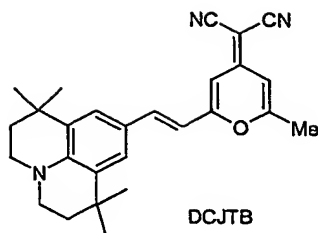
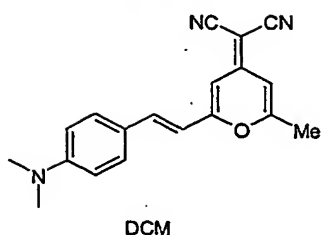


M = Al, Ga



M = Be, Zn





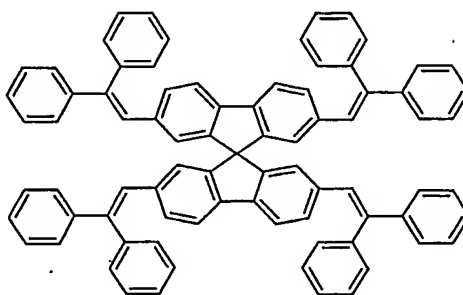
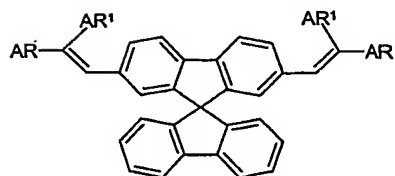
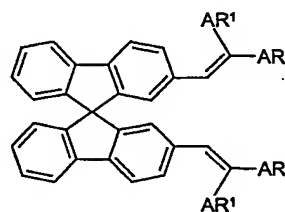
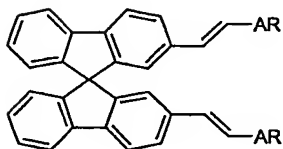
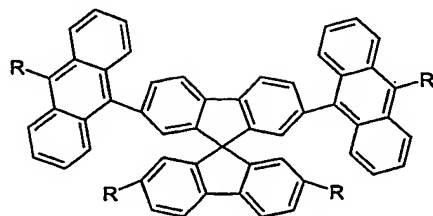
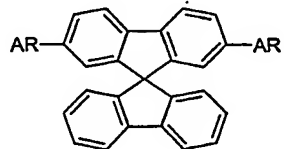
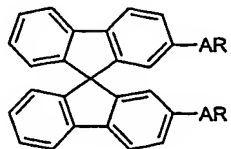
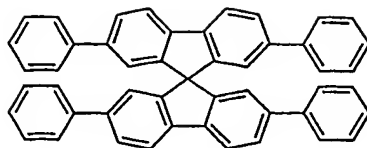
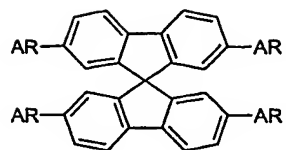
AR soll hier für aromatische oder heteroaromatische Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen stehen; die Substituenten R die bevorzugte Position von derartigen Gruppen AR angeben und sind hier nicht weiter einschränkend zu betrachten.

5

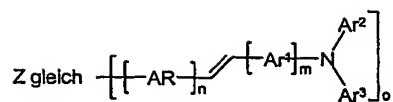
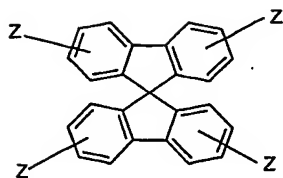
Bevorzugte Emissionsverbindungen sind Spiro-9,9'-bifluorenderivate, welche 1 bis 6 Substituenten ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Arylenen, Heteroarylene, Arylvinylenen, Diarylvinylenen tragen, aber auch Arylen, Heteroarylene, Arylvinylene, die ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Spiro-9,9'-bifluorenderivate als Substituenten aufweisen.

10

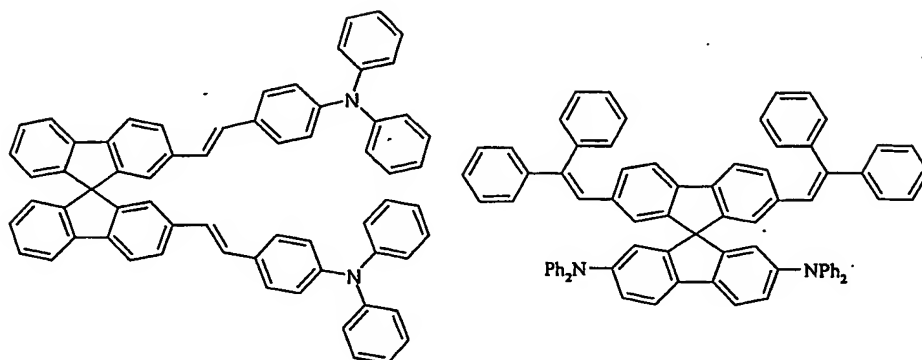
Besonders bevorzugte Emissionsverbindungen sind substituierte bzw. unsubstituierte Verbindungen gemäß den im folgenden abgebildeten Formeln:



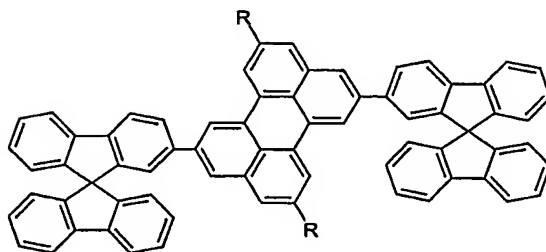
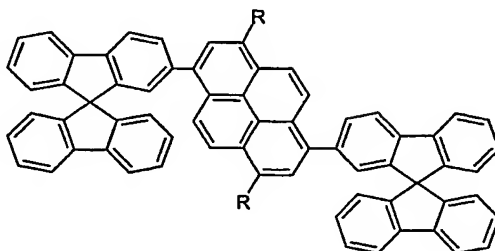
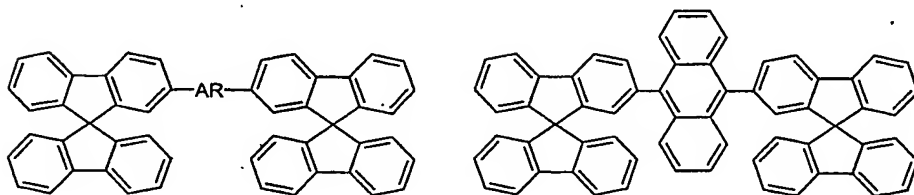




Formel (I)



Formel (II)



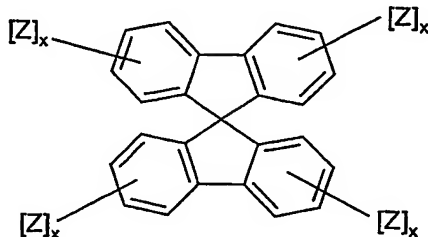
AR, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> sollen hier für aromatische oder heteroaromatische Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen stehen; n entspricht 0, 1, oder 2, m entspricht 1 oder 2, o entspricht 1, 2, 3, 4, 5 oder 6; die Substituenten R sollen nur eine bevorzugte Position von derartigen Gruppen angeben und sind hier nicht weiter einschränkend

zu betrachten. Die Reste Z in Formel I können mehrfach an einem aromatischen Ring vorliegen.

Die Verbindungen der Formel (I) sind neu.

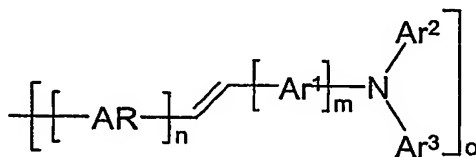
5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I)



Formel (I)

bei denen der Rest Z für eine oder mehrere Gruppen der Formel



worin

$AR$ ,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  und  $Ar^3$

sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden

aromatischen oder heteroaromatischen Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen, welche an den freien Positionen mit Substituenten  $R^1$  substituiert sein können;

$n$

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, oder 2;

$m$

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;

15

$o$

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;

$x$

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe das die Summe aller Indizes  $x$  ungleich null ist,

20

$R^1$

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder

mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>2</sup>, O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein können, oder Cl, F, CN, N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, B(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, wobei auch zwei oder mehrere Reste R<sup>1</sup> miteinander ein Ringsystem bilden können;

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R<sup>1</sup> substituiert sein können.

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können beispielsweise wie folgt dargestellt werden:

1. ITO beschichtetes Substrat: Als Substrat wird bevorzugt mit ITO beschichtetes Glas mit möglichst niedrigen bzw. keinen ionischen Verunreinigungen, wie z. B. Flachglas von den Firmen Merck-Balzers oder Akaii, verwendet. Es können aber auch andere mit ITO beschichtete transparente Substrate, wie z.B. flexible Kunststofffolien oder Lamine verwendet werden. Das ITO muß eine möglichst hohe Leitfähigkeit mit einer hoher Transparenz verbinden. ITO-Schichtdicken zwischen 50 und 200 nm haben sich als besonders geeignet herausgestellt. Die ITO Beschichtung muß möglichst flach, bevorzugt mit einer Rauigkeit unter 2 nm, sein. Die Substrate werden zunächst mit 4%igen Dekonex in entionisierten Wasser vorgereinigt. Danach wird das ITO beschichtete Substrat entweder mindestens 10 Minuten mit Ozon oder einige Minuten mit Sauerstoffplasma behandelt oder kurze Zeit mit einer Exzimer-Lampe bestrahlt.

2. Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): Als HIL wird entweder ein Polymer oder eine niedermolekulare Substanz verwendet. Besonders geeignet sind die Polymere Polyanilin (PANI) oder Polythiophen (PEDOT) und deren Derivate. Es handelt sich meist um 1 bis 5%ige wässrige Dispersionen, welche in dünnen Schichten zwischen 20 und 200 nm, bevorzugt zwischen 40 und 150 nm Schichtdicke auf das ITO-Substrat durch Spincoaten, Inkjet-Drucken oder andere Beschichtungsverfahren aufgebracht werden. Danach werden die mit PEDOT oder PANI beschichteten ITO- Substrate getrocknet. Für die Trocknung bieten sich mehrere Verfahren an. Herkömmlich werden die Filme im Trockenofen 1 bis 10 Minuten zwischen 110 und 200°C bevorzugt zwischen 150 und 180°C getrocknet. Aber auch neuere Trocknungsverfahren wie z.B. Bestrahlung mit IR- (Infrarot)-Licht führen zu sehr guten Resultaten, wobei die Bestrahlungsdauer nur einige Sekunden dauert. Als niedermolekulares Material werden bevorzugt dünne Schichten zwischen 5 und 30 nm Kupfer-phthalocyanin (CuPc) verwendet. Herkömmlich wird CuPc in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft. Aber auch neuere Verfahren wie die OPVD (Organic Physical Vapour Deposition) oder LITI (Light Induced Thermal Imaging) sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien geeignet. Alle HIL müssen nicht nur sehr gut Löcher injizieren, sondern auch sehr gut auf ITO und Glas haften; dies ist sowohl für CuPc als auch für PEDOT und PANI der Fall. Eine besonders niedrige Absorption im sichtbaren Bereich und damit eine hohe Transparenz zeigen PEDOT und PANI, welches eine weitere notwendige Eigenschaft für die HIL ist.
3. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): Bei den meisten OLEDs sind eine oder mehrere HTLs Voraussetzung für eine gute Effizienz und hohe Stabilität. Dabei erreicht man mit einer Kombination von zwei Schichten beispielsweise bestehend aus Triarylaminen wie MTDATA (4,4',4''-Tris(N-3-methyl-phenyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine) oder NaphDATA (4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine) als erste HTL und NPB (N,N'-Di(naphthalin-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin) oder Spiro-TAD (Tetrakis-2,2',7,7'-diphenylamino-spiro-9'9'-bifluoren) als zweiter HTL sehr gute Ergebnisse. MTDATA oder NaphDATA bewirken eine Erhöhung der Effizienz in

den meisten OLEDs um ca. 20 – 40%; wegen der höheren Glas-temperatur  $T_g$  wird NaphData ( $T_g = 130^\circ\text{C}$ ) gegenüber MTDATA ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ) bevorzugt. Als zweite Schicht wird Spiro-TAD ( $T_g = 130^\circ\text{C}$ ) wegen der höheren  $T_g$  gegenüber NPB ( $T_g = 95^\circ\text{C}$ ) bevorzugt. Weiterhin erreicht man für blaue OLEDs mit Spiro-TAD bessere Effizienzen. MTDATA bzw. NaphDATA haben eine Schichtdicke zwischen 5 und 100 nm, bevorzugt 10 und 60 nm, besonders bevorzugt zwischen 15 und 40 nm. Für dickere Schichten benötigt man etwas höhere Spannungen, um die gleiche Helligkeit zu erreichen; gleichzeitig verringert sich die Anzahl der Defekte. Spiro-TAD bzw. NPB haben eine Schichtdicke zwischen 5 und 150 nm, bevorzugt 10 und 100 nm, besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 nm. Mit zunehmender Schichtdicke von NPB und den meisten anderen Triarylaminen benötigt man höhere Spannungen für gleiche Helligkeiten. Die Schichtdicke von Spiro-TAD hat jedoch nur einen geringfügigen Einfluß auf die Strom-Spannung-Elektrolumineszenz-Kennlinien, d.h. die benötigte Spannung, um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, hängt nur geringfügig von der Spiro-TAD Schichtdicke ab. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 10 nm/s bevorzugt 0.1 und 1 nm/s betragen. Für die HTL gilt das gleiche wie für die HIL; neuere Verfahren wie die OPVD (Organic Physical Vapour Deposition) oder LITI (Light Induced Thermal Imaging) sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien geeignet.

4. Emissions-Schicht (Emission Layer = EML): Diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 3 und/oder 5 zusammenfallen. Sie besteht z.B. aus einem Wirtsmaterial und gleichzeitigem Fluoreszenzfarbstoff, wie Spiro-DPVBi (2,2',7,7'-Tetrakis-(2,2-diphenyl-vinyl)-spiro-9,9'-bifluoren) und einem Lochtransportmaterial wie z.B. Spiro-TAD. Gute Resultate erreicht man bei einer Konzentration von 5 – 10 % Spiro-TAD in Spiro-DPVBi bei einer EML-Schichtdicke von 15 – 70 nm bevorzugt 20-50 nm. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 10 nm/s, bevorzugt 0.1 und 1 nm/s betragen. Für die EML gilt das gleiche wie für die HIL und HTL; neuere Verfahren

wie die OPVD oder LITI sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien geeignet. Für dotierte Schichten hat die OPVP besonders großes Potential, weil das Einstellen von beliebigen Mischungsverhältnissen besonders gut gelingt. Ebenfalls lassen sich die Konzentrationen der Dotanden kontinuierlich verändern. Somit sind bei der OPVD die Voraussetzung für die Verbesserung der Elektrolumineszenz-Vorrichtung optimal.

5. Eine Elektronentransport- und Lochblockier-Schicht (Hole Blocking Layer = HBL): Als HBL-Material hat sich besonders BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) als sehr wirkungsvoll gezeigt. Eine dünne Schicht von 3 – 20 nm, bevorzugt 5 – 10 nm erhöht die Effizienz sehr effektiv. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 10 nm/s bevorzugt 0.1 und 1 nm/s betragen. Unter anderem ist die OPVD ein weiteres Verfahren, um diese Materialien auf ein Substrat aufzubringen.
6. Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): Als ETL-Materialien sind Metall-hydroxy-chinolate gut geeignet; besonders Aluminium-tris-8-hydroxy-chinolat ( $\text{AlQ}_3$ ) hat sich als einer der stabilsten Elektronenleiter herausgestellt. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 10 nm/s, bevorzugt 0.1 und 1 nm/s betragen. Für die EML gilt das gleiche wie für die HIL und HTL; neuere Verfahren wie die OPVD oder LITI sind für die Beschichtung niedermolekularer Materialien geeignet.
7. Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): Eine dünne Schicht mit einer Schichtdicke zwischen 0.2 und 8 nm bevorzugt 0.5 – 5 nm bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, insbesondere anorganische Fluoride und Oxide wie z.B.  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NaF}$  und weiteren Materialien hat sich als EIL als besonders gut herausgestellt. Speziell in Kombination mit Al führt diese zusätzliche Schicht zu einer deutlichen Verbesserung der Elektroneninjektion, und damit zu verbesserten Resultaten bezüglich Lebensdauer, Quanten- und Leistungseffizienz. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar,

bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 1 nm/s bevorzugt 0.1 und 0.5 nm/s betragen.

8. Kathode: Hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet so z. B. Ca, Ba, Cs, K, Na, Mg, Al, In, Mg/Ag. Alle Materialien werden in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner  $10^{-5}$  mbar, bevorzugt kleiner  $10^{-6}$  mbar, besonders bevorzugt kleiner  $10^{-7}$  mbar aufgedampft. Die Aufdampfraten können zwischen 0.01 und 1 nm/s, bevorzugt 0.1 und 0.5 nm/s betragen.
9. Verkapselung: Eine effektive Einkapselung der organischen Schichten inklusive der EIL und der Kathode ist für Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtungen unerlässlich. Wenn das organische Display auf einem Glassubstrat aufgebaut ist, gibt es mehrere Möglichkeiten. Eine Möglichkeit ist das Verkleben des gesamten Aufbaus mit einer zweiten Glas- oder Metallplatte. Dabei haben sich Zwei-Komponenten- oder UV-härtende-Epoxykleber als besonders geeignet erwiesen. Dabei kann die Elektrolumineszenz-Vorrichtung vollständig oder aber auch nur am Rand verklebt werden. Wird das organische Display nur am Rand verklebt, kann man die Haltbarkeit zusätzlich verbessern, indem man einen sogenannten Getter hinzufügt. Dieser Getter besteht aus einem sehr hygroskopischen Material, insbesondere Metalloxide wie z.B. BaO, CaO usw., welches eindringendes Wasser und Wasserdämpfe bindet. Eine zusätzliche Bindung von Sauerstoff erreicht man mit Gettermaterialien wie z.B. Ca, Ba usw.. Bei flexiblen Substraten ist besonders auf eine hohe Diffusionsbarriere zu achten. Hier haben sich insbesondere Lamine aus alternierenden dünnen Kunststoff- und anorganischen Schichten (z.B.  $\text{SiO}_x$  oder  $\text{SiN}_x$ ) bewährt.
10. Anwendungsspektrum: Der unter den Punkten 1 – 9 beschriebene Aufbau ist sowohl für monochrome als auch für vollfarbige passiv- bzw. aktiv-betriebene Matrix Displays für tragbare Geräte wie z.B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder und anderen Anwendungen geeignet. Bei Passiv-Matrix Displays benötigt man je nach Anzahl der Bildpunkte 1000 bis mehrere 100.000  $\text{cd/m}^2$  Spitzen-Helligkeit; erste Anwendungen liegen zwischen 5000 und 20000  $\text{cd/m}^2$  Spitzen-Helligkeit. Für vollfarbige großflächige hochauflösende Displays wird die Aktiv-Matrix Steuerung bevorzugt. Die benötigten Helligkeit der einzelnen Pixel liegt zwischen

50 und 1000 cd/m<sup>2</sup> bevorzugt zwischen 100 und 300 cd/m<sup>2</sup>. Auch hierfür eignet sich der unter den Punkten 1 – 9 beschriebene Aufbau. Aktiv-Matrix Steuerung ist für alle Display Anwendungen (wie z.B. Mobiltelefone, PDAs und andere Anwendungen) geeignet, besonders aber auch für großflächige Anwendungen, wie z.B. in Labtops und Fernseher. Weitere Anwendungen sind weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (wie z.B. im Taschenrechner, Mobiltelefone und anderen tragbaren Anwendungen), großflächige Anzeigen (wie z.B. Verkehrsschilder, Plakate und anderen Anwendungen), Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen.

Wie oben beschrieben kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen auch durch spezielle Druckverfahren (wie das genannte LITI) durchgeführt werden. Dies hat sowohl Vorteile hinsichtlich der Skalierbarkeit der Fertigung, als auch bezüglich der Einstellung von Mischungsverhältnissen in verwendeten Blend-Schichten.

Hierfür ist es aber in aller Regel nötig, entsprechende Schichten (für LITI: Transfer-Schichten) zu präparieren, welche dann erst auf das eigentliche Substrat übertragen werden.

In diesen Schichten sind dann (mit Ausnahme von eventuell nötigen Hilfsstoffen, die für den Transfer-Schritt erforderlich sind) i. d. R. die Verbindungen A bzw. A' und B bzw. B' im gewünschten Verhältnis enthalten.

Auch diese Schichten sind Gegenstand der vorliegenden Erfindungen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind also Schichten, welche Mischungen der Verbindungen A bzw. A' mit Verbindungen B bzw. B' enthalten, und deren Verwendung zur Herstellung erfindungsgemäßer Vorrichtungen.

Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird nur auf Organische Leuchtdioden und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, entsprechende erfindungsgemäße Schichten herzustellen und anzuwenden, z. B. für Organische Solarzellen (O-SCs), Organische Feldeffekttransistoren (O-FETs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige weitere Anwendungen zu nennen.



Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Vorrichtungen herstellen.

Die unten aufgezählten Beispiele hatten folgenden Schichtaufbau:

Glas / ITO (80 nm) / HIL (60 nm) / HTL-1 (20 nm) / HTL-2 (20 nm) / EML (20 – 40 nm) / ETL (10 – 20 nm) / Metall-1 (5 nm) / Metall-2 (150 nm). Die Beispiele 10 und 11 enthielten zusätzlich zwischen EML und ETL eine Blockierschicht für Löcher (HBL). Daraus ergab sich hierfür folgender Schichtaufbau: Glas / ITO (80 nm) / HIL (60 nm) / HTL-1 (20 nm) / HTL-2 (20 nm) / EML (20 – 40 nm) / HBL (5 – 10 nm) / ETL (10 – 20 nm) / Metall-1 (5 – 10 nm) / Metall-2 (150 nm).

- Mit 80 nm ITO beschichtetes Glas wurde von Merck-Balzers bezogen.
- Als HIL wurde eine 60 nm dicke Schicht PANI von der Firma Covion (Pat 010) oder eine 60 nm dicke Schicht PEDOT von der Firma Bayer (Baytron P 4083) verwendet. Die PANI-Schicht wurde aus einer 4%-igen Dispersion durch Spincoating bei 4000 rpm hergestellt. Die entstandene Schicht wurde bei 180°C fünf Minuten getempert. Die PEDOT-Schicht wurde aus einer 2%-igen Dispersion durch Spincoating bei 3000 rpm hergestellt. Die entstandene Schicht wurde bei 110°C fünf Minuten getempert.
- Als HTL-1 wurde NaphDATA von der Firma Syntec verwendet. Dieses Material wurde vor der Verwendung in OLEDs durch Sublimation aufgereinigt.
- Als HTL-2 wurde Spiro-TAD von der Firma Covion verwendet.
- Die EML ist in den Beispielen 1-13 genauer beschrieben.
- Als HBL wurde BCP von der Firma ABCR verwendet. Dieses Material wurde vor der Verwendung in OLEDs durch Sublimation aufgereinigt.
- Als ETL wurde Alq von der Firma Covion verwendet.
- Als Metall-1 wurde Ba von der Firma Aldrich verwendet.
- Als Metall-2 wurde Ag von der Firma Aldrich verwendet.

Die organischen Materialien (HTL-1 / HTL-2 / EML / (HBL) / ETL) wurden in einer von Covion umgebauten Aufdampfapparatur von Pfeiffer-Vakuum bei einem Druck  $< 10^{-6}$  mbar nacheinander aufgedampft. Die Anlage war mit einer automatischen

Raten- und Schichtdicken-Kontrolle ausgestattet. Die ungemischten EML-Schichten, die als Referenz hergestellt wurden, wurden genauso wie HTL-1, HTL-2, ETL und HBL in der Pfeiffer Aufdampfapparatur bei einem Druck  $< 10^{-6}$  mbar aufgedampft. Bei den gemischten EML-Schichten (Mischungen aus zwei verschiedenen Materialien) wurden zwei Materialien gleichzeitig aufgedampft. Die in den Beispielen beschriebenen Konzentrationen wurden erreicht, indem die Raten entsprechend den Mischungsverhältnissen eingestellt wurden. Die Metalle (Metall-1 / Metall-2) wurden in einer von Covion umgebauten Aufdampfapparatur von Balzers bei einem Druck  $< 10^{-6}$  mbar aufgedampft. Die Anlage war ebenfalls mit einer automatischen Raten- und Schichtdicken-Kontrolle ausgestattet.

Die in den Beispielen aufgeführten Substanzen der Mischungen sind im Anschluß an die Beispiele nochmals dargestellt.

#### Beispiel 1:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-DPVBi (+ Spiro-TAD) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-DPVBi + Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-DPVBi + Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 10% hatte. Desweiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von 3 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 1500 h auf 4500 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um ca. 10% verbessert und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Stellte man eine Mischung aus Spiro-TAD und Spiro-DPVBi mit einer Konzentration von 15% an Spiro-DPVBi her, so erhöhte sich die Lebensdauer um einen Faktor 4; und zwar von ca. 1500 h auf 6000 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 5,5 V nur noch 4,5 V.

#### Beispiel 2:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-DPVBi (+ Spiro-AA2) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-DPVBi und Spiro-AA2) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-DPVBi und Spiro-AA2), wobei Spiro-AA2 einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-AA2 in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von >8 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 1500 h auf >12000 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 5.5 V nur noch 4.5 V.

#### Beispiel 3:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Ant1 (+ Spiro-TAD) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-Ant1 und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Ant1 und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 50% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von >100 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 100 h auf >10000 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 6 V nur noch 4.5 V.

#### Beispiel 4:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Ant2 (+ Spiro-TAD) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-Ant2 und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Ant2 und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von

10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von >3 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 300 h auf >900 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 6.5 V nur noch 5.5 V.

#### Beispiel 5:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Pyren (+ Spiro-TAD) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-Pyren und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Pyren und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von 3 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 1500 h auf 4500 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um bis zu 20% verbessert und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 5.5 V nur noch 4.5 V.

#### Beispiel 6:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = TBPP (+ Spiro-TAD) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen TBPP und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (TBPP und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von 10 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 500 h auf 5000 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um

bis zu 100% verbessert und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 7 V nur noch 6 V.

5

#### Beispiel 7:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = DTBTD (+ Spiro-TAD) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen DTBTD und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (DTBTD und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von 8 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 500 h auf 4000 h.

10

15

#### Beispiel 8:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = BDPBTD (+ Spiro-TAD) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen BDPBTD und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (BDPBTD und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 90% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von >10 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 1000 h auf >10000 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um bis zu 100% verbessert und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 8 V nur noch 5 V.

20

25

30

#### Beispiel 9:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = BDTBTD (+ Spiro-TAD) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen BDTBTD und Spiro-TAD) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (BDTBTD und Spiro-TAD), wobei Spiro-TAD einen Anteil von 90% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-TAD in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von 10 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 1000 h auf >10000 h. Gleichzeitig wurde die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) um bis zu 400% verbessert und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 9 V nur noch 6 V.

#### Beispiel 10:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen unter Einbeziehung der HBL: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = IrPPy (+Spiro-Carbazol) / BCP / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen IrPPy und Spiro-Carbazol) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (IrPPy und Spiro-Carbazol), wobei Spiro-Carbazol einen Anteil von 90% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-Carbazol in der EML hergestellt. Die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) wurde um bis zu 500% verbessert und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 9 V nur noch 6 V.

#### Beispiel 11:

Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen unter Einbeziehung der HBL: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = IrPPy (+Spiro-4PP6) / BCP / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen IrPPy und Spiro-4PP6) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus

einer Mischung der beiden Substanzen (IrPPy und Spiro-4PP6), wobei Spiro-4PP6 einen Anteil von 90% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz Spiro-4PP6 in der EML hergestellt. Die photometrische Effizienz (Einheit cd/A) wurde um bis zu 400% verbessert und die Leistungseffizienz wurde ebenfalls erhöht. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 9 V nur noch 5.5 V.

#### Beispiel 12:

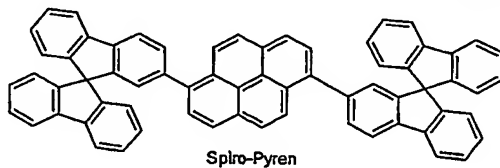
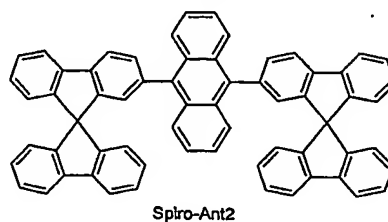
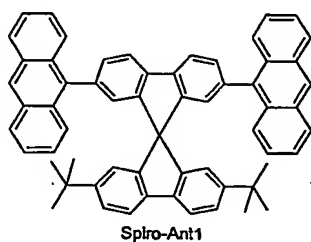
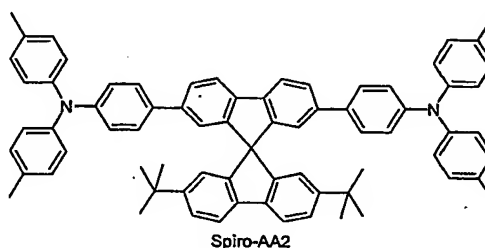
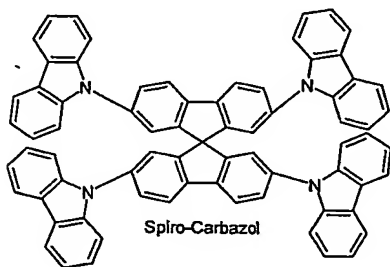
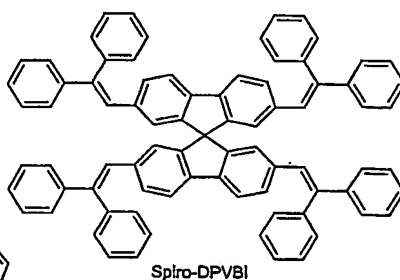
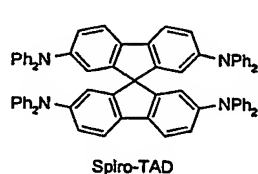
Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Ant2 (+CPB) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-Ant2 und CPB) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Ant2 und CPB), wobei CPB einen Anteil von 20% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz CPB in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von 6 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca. 300 h auf >1800 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 7 V nur noch 6 V. Zusätzlich verbesserten sich die Farbkoordinaten, bei der Referenz-OLED wurden CIE Werte von x = 0.15 und y = 0.15 erreichte, mit einem Anteil von 20 % CPB wurden x = 0.15 und y = 0.12 erreicht.

#### Beispiel 13:

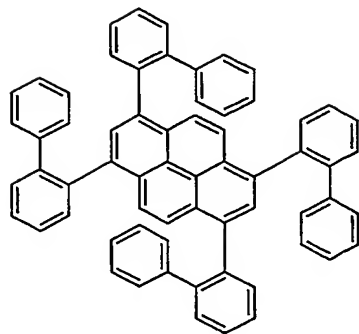
Der Schichtaufbau entsprach dem oben beschriebenen: Glas / ITO / PEDOT / NaphDATA / Spiro-TAD / EML = Spiro-Pyren (+CPB) / Alq / Ba / Ag. Die beiden Materialien der EML (die Substanzen Spiro-Pyren und CPB) wurden von Covion entwickelt und synthetisiert. Die EML bestand aus einer Mischung der beiden Substanzen (Spiro-Pyren und CPB), wobei CPB einen Anteil von 10% hatte. Des weiteren wurden OLEDs als Referenz ohne die Substanz CPB in der EML hergestellt. Im Falle der Mischung in der EML erhöhte sich die Lebensdauer der OLED um einen Faktor von 6 im Vergleich zur Referenz-OLED; und zwar von ca.

300 h auf >1800 h. Des weiteren wurden steilere I-U-EL Kennlinien erhalten, d. h. um eine bestimmte Helligkeit zu erreichen, wurden niedrigere Spannungen benötigt, z. B. für eine Helligkeit von 100 cd/m<sup>2</sup> statt 7 V nur noch 6 V. Zusätzlich verbesserten sich die Farbkoordinaten, bei der Referenz-OLED wurden CIE Werte von  $x = 0.15$  und  $y = 0.20$  erreichte, mit einem Anteil von 10 % CPB wurden  $x = 0.15$  und  $y = 0.17$  erreicht.

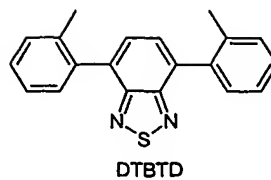
Zur besseren Übersichtlichkeit, sind die in den oben aufgeführten Beispiele genannten Substanzen, im folgenden nochmals aufgeführt:



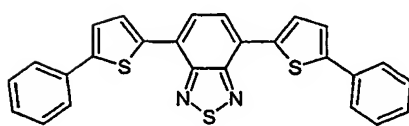




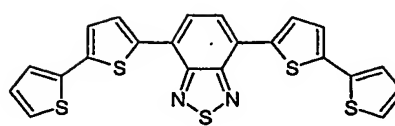
TBPP



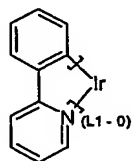
DTBTD



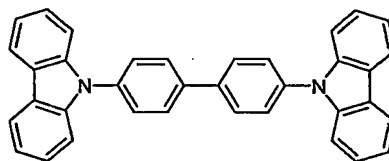
BDPBTD



BDTBTD



IrPPy



CPB

Patentansprüche:

2002/CVG 045

1. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung die mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung mindestens einem Lochleitematerial und mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial enthält, und mindestens eines der beiden Materialien ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitematerial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt von 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt von 5 : 95 bis 25 : 75, beträgt.
2. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung mindestens einem Lochleitematerial und mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitematerials im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt, und die Verbindung mindestens eine substituierte oder unsubstituierte Diarylamino-gruppe, bevorzugt mindestens eine Triarylaminoeinheit oder eine Carbazolgruppierung aufweist und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitematerial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt von 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt von 5 : 95 bis 25 : 75, beträgt.
3. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung mindestens einem Lochleitematerial und mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitematerials im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt, und die Verbindung ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten und mindestens eine Gruppierung ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Carbazol- oder Thiopheneinheiten enthält und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial ausgewählt wird aus der Gruppe der Metallkomplexe, Stilbenamine, Stilbenarylene, kondensierte aromatische oder heteroaromatische Systeme aber auch phosphoreszierende Schwermetallkomplexe, Rhodamine,

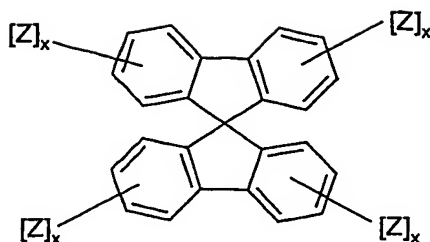
Coumarine, substituierte oder unsubstituierte Aluminium-, Zink-, Galliumhydroxy-chinolate, Bis(p-diarylaminostyryl)-arylene, DPVBi (4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl) und analoge Verbindungen, Anthracene, Naphthacene, Pentacene, Pyrene, Perylene, Rubren, QA, Benzothiadiazol-Verbindungen, DCM (4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran), DCJTb ([2-(1,1-Dimethylethyl)-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H-benzo[ij]chinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-yliden]-propandinitril), Iridium-, Europium-, oder Platinkomplexe, und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt von 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt von 5 : 95 bis 25 : 75, beträgt.

4. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine emittierende Schicht (EML) aufweist, wobei diese eine Mischung mindestens einem Lochleitermaterial und mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial enthält, wobei das HOMO des Lochleitermaterials im Bereich von 4.8 bis 5.8 eV (vs. Vakuum) liegt, und die Verbindung ein oder mehrere Spiro-9,9'-bifluoreneinheiten und mindestens eine Gruppierung ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten Diarylamino-, Carbazol- oder Thiopheneinheiten enthält und das zur Emission befähigte Emissionsmaterial mindestens eine Spiro-9,9'-bifluoreneinheit enthält und das Gewichtsverhältnis von Lochleitermaterial zu Emissionsmaterial 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt von 5 : 95 bis 80 : 20, besonders bevorzugt von 5 : 95 bis 25 : 75, beträgt.

5. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasstemperatur  $T_g$  der Lochleitermaterialien größer als 90°C ist.

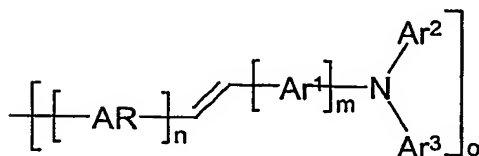
6. Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasstemperatur  $T_g$  der Emissionsmaterialien größer als 100°C ist.

7. Verbindungen der Formel (I),



Formel (I)

bei denen der Rest Z für eine oder mehrere Gruppen der Formel



worin

- 5 AR, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> und Ar<sup>3</sup> sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden aromatischen oder heteroaromatischen Cyclen mit 4 bis 40 C-Atomen, welche an den freien Positionen mit Substituenten R<sup>1</sup> substituiert sein können;
- 10 n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, oder 2;  
 m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1 oder 2;  
 o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 1, 2, 3, 4, 5 oder 6;  
 x ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe das die Summe aller Indizes x ungleich null ist,
- 15 R<sup>1</sup> ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R<sup>2</sup>, O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein
- 20

können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein können, oder Cl, F, CN,  $N(R^2)_2$ ,  $B(R^2)_2$ , wobei auch zwei oder mehrere Reste  $R^1$  miteinander ein Ringsystem bilden können;

5

 $R^2$ 

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste  $R^1$  substituiert sein können, steht.

10

15

8.. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 7 zur Herstellung von Organische Elektrolumineszenz-Vorrichtungen.

## Organisches Elektrolumineszenzelement

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung Organischer  
Elektrolumineszenz-Vorrichtungen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die  
emittierende Schicht (EML) aus einer Mischung zweier Substanzen besteht, wobei  
die eine lochleitende Eigenschaften und die andere lichtemittierende Eigenschaften  
aufweist, und mindestens eine dieser Verbindungen eine Spiro-9,9'-bifluoreneinheit  
10 besitzt.